

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005671

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-234789
Filing date: 11 August 2004 (11.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 1 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 3 4 7 8 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 2 3 4 7 8 9

出 願 人
Applicant(s): 株式会社カネカ

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



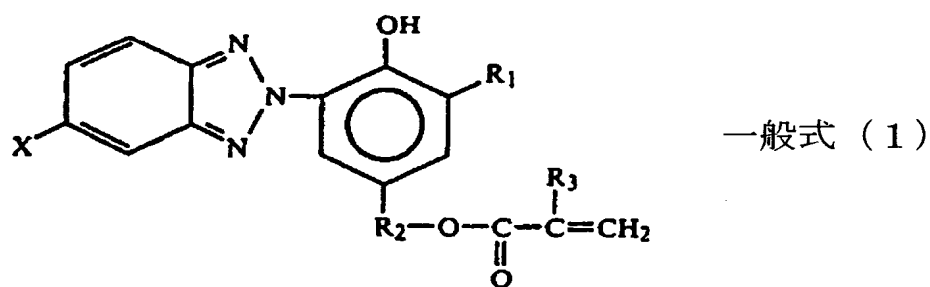
【書類名】	特許願
【整理番号】	B040404
【提出日】	平成16年 8月11日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08F265/06 C08L 51/00 C08L 33/14
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県高砂市高砂町宮前町 1－8 鐘淵化学工業株式会社 高砂工業所内
【氏名】	和田 一仁
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県高砂市高砂町宮前町 1－8 鐘淵化学工業株式会社 高砂工業所内
【氏名】	西村 公秀
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県高砂市高砂町宮前町 1－8 鐘淵化学工業株式会社 高砂工業所内
【氏名】	土井 紀人
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	鐘淵化学工業株式会社
【代表者】	武田 正利
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005027
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

メタクリル酸エステル系重合体（A）をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の存在下において重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物（C）であって、メタクリル酸エステル系重合体（A）が、メタクリル酸アルキルエステル 50～100 重量％、およびアクリル酸アルキルエステル 0～50 重量％を含む単量体混合物を重合することにより得られ、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）が、アクリル酸アルキルエステル 50～100 重量％およびメタクリル酸アルキルエステル 50～0 重量％を含む単量体混合物（b）および、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体を共重合することにより得られ、かつ、メタクリル系樹脂組成物（C）100 重量部に対して、一般式（1）で示す紫外線吸収剤 0.01～30 重量部を共重合してなるメタクリル系樹脂組成物からなる、可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルム。

【化 1】



（式中、XはHまたはハロゲン、 R_1 はH、メチルまたは炭素数4～6の t -アルキル基、 R_2 は直鎖または枝分かれ鎖状の炭素数2～10のアルキレン基、 R_3 はHまたはメチルである。）

【請求項 2】

メタクリル系樹脂組成物（C）が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）、次いでメタクリル酸エステル系重合体（A）である2段重合体であり、メタクリル系樹脂組成物（C）の平均粒子径が100nm超400nm以下であり、かつアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の含有量が5～45重量％である、請求項1記載の可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルム。

【請求項 3】

一般式（1）で示す紫外線吸収剤が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）に共重合されている、請求項1または2記載の可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルム。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルムを、積層した塩化ビニル成形体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタクリル系樹脂フィルムおよび該フィルム積層塩化ビニル成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、可塑剤を含有したポリ塩化ビニル（PVC）系樹脂組成物からなる成形体に積層した場合でも優れた紫外線遮蔽性能を有するメタクリル系樹脂フィルム、および該フィルムを積層した塩化ビニル成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

透明性、耐候性、硬度および耐衝撃性に優れた架橋弾性体を含むメタクリル系樹脂は、一般的に紫外線吸収剤を混合して用いられている。特に、フィルムとして使用する場合には、フィルムの厚みを薄くするほど大量の紫外線吸収剤を添加する必要がある。

【0003】

一般の紫外線吸収剤はメタクリル系樹脂との相溶性が悪く、低分子量であるため、押出成形時にその一部が揮発して紫外線遮蔽性能が発揮できない、また、長期使用時にメタクリル系樹脂組成物から飛散するため、紫外線遮蔽性能が経時的に低下する問題を抱えている。さらに、可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物からなる成形体にメタクリル系樹脂フィルムを積層した場合には、PVC系樹脂組成物中の可塑剤がメタクリル系樹脂フィルムに浸透し、通過して溶出（ブリードアウト）するため、メタクリル系樹脂フィルム中の紫外線吸収剤の溶出（ブリードアウト）を促進していた。

【0004】

これらの問題点を解決するために、特定の紫外線吸収剤を選定し添加する方法が一般的に知られている。しかし、特定の紫外線吸収剤を単に添加する方法では、得られたフィルムは、温水浸漬時や屋外暴露時に添加している紫外線吸収剤が溶出（ブリードアウト）するため、紫外線遮蔽性能が低下したり、白化したりする等の問題が解決できていなかった。

これに対して、メタクリル系樹脂に対し、紫外線吸収性を示す特定の単量体を共重合する方法（特許文献1～4）が提案されている。特許文献1および特許文献2には、一般式（1）で示される紫外線吸収剤の共重合が記載されているが、架橋弾性体粒子を含む重合体ではなく、フィルムとして使用するには耐折曲げ割れ性に課題があった。また、特許文献3には、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の多段重合体への共重合が、特許文献4には、3段以上の重合体への共重合が記載されているが、これらの方法により得られるフィルムでは、耐折曲げ割れ性、成形性（フィルムの薄膜化）等が満足できていない。

【特許文献1】 特開昭60-38411号

【特許文献2】 特開平5-255447号

【特許文献3】 特開平9-194542号

【特許文献4】 特開平8-319326号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物からなる成形体に積層しても耐候性に優れ、透明性、硬度、耐折曲げ割れ性および成形性に優れたメタクリル系樹脂フィルムが求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、特定の化学構造式を有する紫外線吸収性を示す単量体を共重合したアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子およびメタクリル酸エステル系重合体からなる、特定の層構造および粒子径を有するメタクリル系樹脂組成物から得られるフィルムが、可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物からなる成形体に積層しても耐候性に優れ、透明性、硬度、耐折曲げ割れ性および成形性においても優れることを見出し、

本発明に至った。

【０００７】

すなわち、本発明は、

メタクリル酸エステル系重合体（Ａ）をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（Ｂ）の存在下において重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物（Ｃ）であって、メタクリル酸エステル系重合体（Ａ）が、メタクリル酸アルキルエステル５０～１００重量％、およびアクリル酸アルキルエステル０～５０重量％を含む単量体混合物を重合することにより得られ、

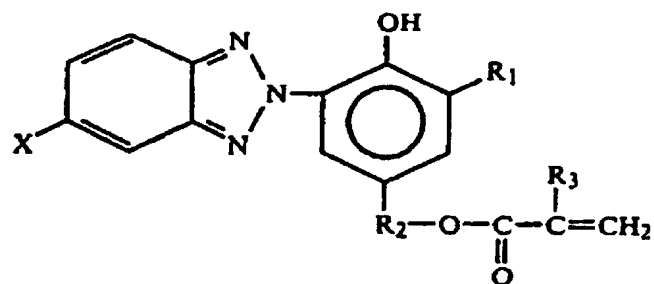
アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（Ｂ）が、アクリル酸アルキルエステル５０～１００重量％およびメタクリル酸アルキルエステル５０～０重量％を含む単量体混合物（ｂ）および、１分子あたり２個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体を共重合することにより得られ、

メタクリル系樹脂組成物（Ｃ）１００重量部に対して、一般式（１）で示す紫外線吸収剤０．０１～３０重量部を共重合してなるメタクリル系樹脂組成物からなる、

可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルム

【０００８】

【化２】



一般式（１）

【０００９】

（式中、XはHまたはハロゲン、R₁はH、メチルまたは炭素数４～６のｔ-アルキル基、R₂は直鎖または枝分かれ鎖状の炭素数２～１０のアルキレン基、R₃はHまたはメチルである。）（請求項１）、

メタクリル系樹脂組成物（Ｃ）が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（Ｂ）、次いでメタクリル酸エステル系重合体（Ａ）である２段重合体であり、

メタクリル系樹脂組成物（Ｃ）の平均粒子径が１００nm超４００nm以下であり、かつアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（Ｂ）の含有量が５～４５重量％である、

請求項１記載の可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルム（請求項２）、

一般式（１）で示す紫外線吸収剤が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（Ｂ）に共重合されている、請求項１または２記載の可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルム（請求項３）、および、

請求項１～３のいずれかに記載の可塑剤を含有したポリ塩化ビニル系樹脂組成物からなる成形体への積層用メタクリル系樹脂フィルムを、積層した塩化ビニル成形体（請求項４）に関する。

【発明の効果】

【００１０】

本発明のメタクリル系樹脂フィルムは、紫外線吸収性を示す単量体を共重合することにより、紫外線吸収剤の添加に伴う問題点を解決しつつ、可塑剤を含有したPVCからなる成形体に積層しても耐候性に優れ、フィルムの必要特性である透明性、硬度、耐折曲げ割れ性および成形性にも優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明におけるメタクリル酸エステル系重合体（A）は、メタクリル酸アルキルエステル50～100重量%およびアクリル酸アルキルエステル0～50重量%を含む単量体混合物を少なくとも1段以上で重合させてなるものである。より好ましくは、メタクリル酸アルキルエステル60～100重量%、およびアクリル酸アルキルエステル0～40重量%である。アクリル酸アルキルエステルが50重量%を超えると、得られるメタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐熱性および硬度が低下する傾向がある。

【0012】

本発明におけるメタクリル酸エステル系重合体（A）を構成するメタクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が1～12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル等があげられ、これらの単量体は1種または2種以上が併用されてもよい。

【0013】

本発明におけるメタクリル酸エステル系重合体（A）を構成するアクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が1～12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等があげられ、これらの単量体は1種または2種以上が併用されてもよい。

【0014】

また、本発明のメタクリル酸エステル系重合体（A）においては、必要に応じて、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルに対し共重合可能なエチレン系不飽和単量体を共重合してもかまわない。これらの共重合可能なエチレン系不飽和単量体としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸およびその塩、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリル酸アルキルエステル誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸カルシウム等のメタクリル酸およびその塩、メタクリルアミド、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸アルキルエステル誘導体等があげられ、これらの単量体は2種以上が併用されてもよい。

【0015】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）は、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%およびメタクリル酸アルキルエステル50～0重量%を含む単量体混合物（b）および、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体からなる混合物を少なくとも1段以上で共重合させてなるものである。単量体混合物（b）は、より好ましくは、アクリル酸アルキルエステル60～100重量%およびメタクリル酸アルキルエステル40～0重量%である。メタクリル酸アルキルエステルが50重量%を超えると、得られるメタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐折曲げ割れ性が低下する傾向がある。

【0016】

また、本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）においては、必要に応じて、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン系不飽和単量体を共重合してもかまわない。

【0017】

本発明におけるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）は、1分子あたり2個以上の非共役な反応性二重結合を有する多官能性単量体が共重合されているため、得られる重合体が架橋弾性を示す。また、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の重合時に反応せずに残った一方の反応性官能基（二重結合）がグラフト交叉点となって、一定割合のメタクリル酸エステル系共重合体（A）が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）にグラフト化される。このことにより、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）が、メタクリル酸エステル系共重合体（A）中に不連続かつ均一に分散する。

【0018】

本発明において用いられる多官能性単量体としては、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびジプロピレングリコールジアクリレート等があげられ、これらは2種以上が併用されてもよい。

【0019】

本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）における多官能性単量体の添加量は、前記単量体混合物（b）100重量部に対して、0.05～20重量部が好ましく、0.1～10重量部がより好ましい。多官能性単量体の添加量が0.05重量部未満では、メタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐衝撃性および耐折曲げ割れ性が低下する傾向があり、20重量部を超えても、耐衝撃性および耐折曲げ割れ性が低下する傾向がある。

【0020】

本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）で用いられるアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルおよび、これらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体の具体例は、前記メタクリル酸エステル系重合体（A）に使用したものがあげられる。

【0021】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物（C）は、メタクリル酸エステル系重合体（A）をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の存在下において重合することにより得られる2層構造重合体が好ましい。これに対し、例えば、メタクリル酸エステル系重合体（A）、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）さらに、メタクリル酸エステル系重合体（A）と順次段階的に重合するような3層構造重合体では、得られるメタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐折曲げ割れ性が低下する傾向にある。

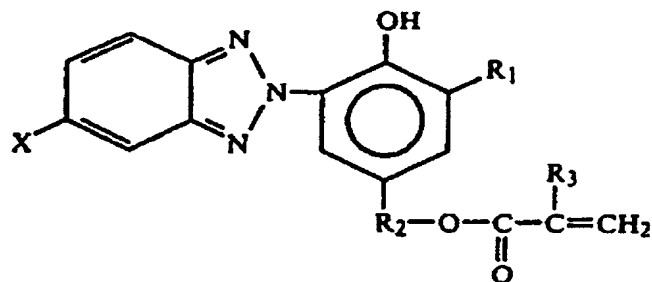
【0022】

本発明におけるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の含有量は、メタクリル系樹脂組成物（C）全体を100重量%とした場合に、5～45重量%が好ましく、10～40重量%がより好ましく、15～35重量%がさらに好ましい。アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の含有量が5重量%未満では、得られるメタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐衝撃性および耐折曲げ割れ性が低下する傾向にあり、45重量%を超えると、フィルムの硬度および成形性が低下する傾向にある。

【0023】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物（C）は、一般式（1）で示す紫外線吸収剤を共重合してなるメタクリル系樹脂組成物である。

【0024】



一般式 (1)

【0025】

(式中、XはHまたはハロゲン、 R_1 はH、メチルまたは炭素数4～6の t -アルキル基、 R_2 は直鎖または枝分かれ鎖状の炭素数2～10のアルキレン基、 R_3 はHまたはメチルである。)

【0026】

本発明における一般式(1)で示す紫外線吸収剤としては、具体的には、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール類であり、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチル-3'- t -ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等があげられる。これらのうちでも、より好ましくは、コストおよび取り扱い性から、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールである。

【0027】

本発明における一般式(1)で示す紫外線吸収剤の共重合比率は、メタクリル系樹脂組成物(C)100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましく、0.01～25重量部がより好ましく、0.01～20重量部がさらに好ましく、0.05～20重量部が特に好ましい。一般式(1)で示す紫外線吸収剤の共重合比率が0.01重量部未満では、得られるメタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐候性が低下する傾向にあり、50重量部を超えると、フィルムの耐衝撃性および耐折曲げ割れ性が低下する傾向にある。

【0028】

本発明における一般式(1)で示す紫外線吸収剤の共重合は、メタクリル系樹脂組成物(C)のいずれの層において共重合されていても構わないが、メタクリル酸エステル系共重合体(A)ばかりではなく、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)に共重合されていることが好ましく、紫外線吸収剤はメタクリル系樹脂組成物(C)全体に均一に共重合されることがより好ましい。

【0029】

本発明におけるメタクリル系樹脂組成物(C)の製造方法は特に限定されず、公知の乳化重合法、乳化-懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法が適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。

【0030】

本発明における一般式(1)で示す紫外線吸収剤の共重合方法も特に限定されず、メタクリル系樹脂組成物(C)の製造中に共重合することが好ましい。共重合方法としては、公知の乳化重合法、乳化-懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法が適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。

【0031】

本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の重合における開始剤としては、公知の有機系過酸化物、無機系過酸化物、アゾ化合物などの開始剤を使用することができる。具体的には、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、パーオキシマレイン酸*t*-ブチルエステル、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物や、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、さらにアゾビスイソブチロニトリル等の油性開始剤も使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの開始剤は、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄とエチレンジアミン四酢酸2ナトリウムの錯体などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型開始剤として使用してもよい。

【0032】

前記有機系過酸化物は、重合系にそのまま添加する方法、単量体に混合して添加する方法、乳化剤水溶液に分散させて添加する方法など、公知の添加法で添加することができるが、透明性の点から、単量体に混合して添加する方法あるいは乳化剤水溶液に分散させて添加する方法が好ましい。

【0033】

また、前記有機系過酸化物は、重合安定性、粒子径制御の点から、2価の鉄塩等の無機系還元剤および／またはホルムアルデヒドスルホキシル酸ソーダ、還元糖、アスコルビン酸等の有機系還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤として使用するのが好ましい。

【0034】

前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定はなく、通常の実用重合用の界面活性剤であれば使用することができる。具体的には、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類とプロピレンオキシド、エチレンオキシドとの反応生成物等の非イオン性界面活性剤等が示される。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。更に要すれば、アルキルアミン塩等の陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

【0035】

本発明における得られたメタクリル系樹脂組成物（C）ラテックスの平均粒子径は、100nm超400nm以下が好ましく、100nm超350nm以下がより好ましく、100nm超300nm以下がさらに好ましい。メタクリル系樹脂組成物（C）ラテックスの平均粒子径が100nm以下では、得られるメタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐衝撃性および耐折曲げ割れ性が低下する傾向にあり、400nmを超えるとフィルムの透明性が低下する傾向にある。

【0036】

得られたメタクリル系樹脂組成物（C）ラテックスは、通常の実用凝固、洗浄および乾燥の操作により、または、スプレー乾燥、凍結乾燥などによる処理により、樹脂組成物が分離、回収される。

【0037】

本発明で得られるメタクリル系樹脂組成物（C）は、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形などの各種プラスチック加工法によって様々な成形品に加工できる。

【0038】

本発明のメタクリル系樹脂組成物（C）は、特にフィルムとして有用であり、例えば、通常の実用押出法であるインフレーション法やTダイ押出法、あるいはカレンダー法、更には溶剤キャスト法等により良好に加工される。また、必要に応じて、フィルムを成形する際、フィルム両面をロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより、特にガラス転移温度以上の温度に加熱したロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより

、表面性のより優れたフィルムを得ることも可能である。また、目的に応じて、フィルムの積層成形や、二軸延伸によるフィルムの改質も可能である。

【0039】

また、本発明のメタクリル系樹脂組成物（C）には、必要に応じて、ポリグルタルイミド、無水グルタル酸ポリマー、ラクトン環化メタクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等を配合することも可能である。ブレンドの方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0040】

本発明のメタクリル系樹脂組成物（C）には、着色のために無機系顔料または有機系染料を、熱や光に対する安定性を更に向上させるために抗酸化剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤などを、あるいは、抗菌、脱臭剤、滑剤等を、単独または2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0041】

本発明のメタクリル系樹脂組成物（C）から得られるフィルムの厚みは、10～300 μm が好ましく、10～200 μm がより好ましい。フィルムの厚みが10 μm 未満ではフィルムの加工性が低下する傾向があり、300 μm を超えると、得られるフィルムの透明性が低下する傾向がある。

【0042】

また、本発明のメタクリル系樹脂組成物（C）より得られたフィルムは、必要に応じて、公知の方法によりフィルム表面の光沢を低減させることができる。例えば、メタクリル系樹脂組成物（C）に無機充填剤または架橋性高分子粒子を混練する方法等で実施することが可能である。また、得られるフィルムをエンボス加工により、フィルム表面の光沢を低減させることも可能である。

【0043】

本発明のメタクリル系樹脂組成物より得られたフィルムは、可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物からなる成形体、例えば、シート、押出成形品等に積層して用いることができる。フィルムの積層方法としては、積層成形や、PVCシート、成形品等に接着剤を塗布した後、PVCシート、成形品等にフィルムを載せて乾燥させ貼り合わせるウエットラミネートや、ドライラミネート、エキストルージョンラミネート、ホットメルトラミネートなどがあげられる。

【0044】

可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物からなる部品にフィルムを積層する方法としては、フィルムを金型内に配置しておき、射出成形にて樹脂を充填するインサート成形またはラミネートインジェクションプレス成形や、フィルムを予備成形した後に金型内に配置し、射出成形にて樹脂を充填するインモールド成形などがあげられる。

【0045】

本発明における可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物は、特に限定されないが、PVCにジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルアジペート（DOA）、ジオクチルセバケート（DOS）等の可塑剤を混合した軟質塩化ビニル樹脂からなるものが好ましい。

【0046】

本発明におけるPVC系樹脂には、塩化ビニル単独重合体だけでなく、塩化ビニルおよび酢酸ビニル等の他の単量体との共重合体、後塩素化した塩素化塩化ビニル樹脂も含まれる。また、軟質塩化ビニル樹脂をコーティング、ディッピング、あるいはラミネートしたものも含まれる。

【0047】

本発明のメタクリル系樹脂フィルム積層塩化ビニル成形体は、自動車内装材、自動車外装材などの塗装代替用途、窓枠、浴室設備、壁紙、床材などの建材用部材、日用雑貨品、家具や電気機器のハウジング、ファクシミリなどのOA機器のハウジング、電気または電子装置の部品などに使用することができる。また、成形品としては、照明用レンズ、自動

車ヘッドライト、光学レンズ、光ファイバ、光ディスク、液晶用導光板、液晶用フィルム、滅菌処理の必要な医療用品、電子レンジ調理容器、家電製品のハウジング、玩具またはレクリエーション品目などに使用することができる。

【実施例】

【0048】

次に、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0049】

なお、以下の実施例および比較例で測定した物性の各測定方法は次のとおりである。

【0050】

（重合転化率の評価）

得られたメタクリル系樹脂組成物（C）ラテックスを、熱風乾燥機内にて120℃で1時間乾燥して固形成分量を求め、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体}(\%)$ により重合転化率（%）を算出した。

【0051】

（ラテックスの平均粒子径の評価）

得られたメタクリル系樹脂組成物（C）ラテックスを固形分濃度0.02%に希釈したものを試料として、分光光度計（HITACHI製、Spectrophotometer U-2000）を用いて546nmの波長での光線透過率より、平均粒子径を求めた。

【0052】

（透明性の評価）

得られたフィルムの透明性は、JIS K6714に準じて、温度23℃±2℃および湿度50%±5%にてヘイズを測定した。

【0053】

（鉛筆硬度の評価）

得られたフィルムの鉛筆硬度を、JIS S-1005に準じて測定した。

【0054】

（耐折曲げ割れ性の評価）

得られたフィルムを1回180度折り曲げて、折り曲げ部の変化を目視で評価した。

○：n=5で、割れが認められない

△：割れが認められたり、認められなかったりする。

×：n=5で、全てに割れが認められる。

【0055】

（成形性の評価）

フィルム成形を3時間連続して行い、その運転状況を観察し、以下の基準により評価をした。

○：フィルムの厚みが均一で、切れずに成形できる。

△：フィルムの厚みが不均一またはフィルム切れが発生する。

×：フィルムの厚みが不均一で、フィルム切れが発生する。

【0056】

（紫外線吸収能保持率の評価）

得られたフィルムを、軟質塩化ビニル樹脂シート<塩化ビニル樹脂（鐘淵化学工業製、S1003）100部に可塑剤としてDOP40部、滑剤として高級アルコール（花王製、カルコール86）0.5部およびエステル系滑剤（理研ビタミン製、PH18）0.5部、オクチルSn系安定剤（日東化成製、TVS8813）0.4部および（日東化成製、TVS8831）1部をパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工（LABORATORY MILL（KANSAI ROLL社製）を用い、ロール温度180℃にて5分間ロール混練し、油圧プレス機（神藤金属工業所社製、シントーF型）を用い、温度185℃および10kg/cm²加圧にて10分間プレスした）し、1mm厚みのテストシ

ートを作製した。＞にラミネート（ 180°C および 50 kg/cm^2 加圧にて、3分間プレス）し、得られた積層シートを 70°C で1ヶ月間加熱後、UVスペクトルを用いて 360 nm の波長でのUVカット率を測定し、 $100\times(\text{加熱後のUVカット率})/(\text{加熱前のUVカット率})(\%)$ により、紫外線吸収能保持率（％）を算出した。

【0057】

また、製造例、実施例および比較例中の「部」は重量部、「％」は重量％を表す。また、略号はそれぞれ下記の物質を表す。

BA：アクリル酸ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

CHP：クメンハイドロパーオキサイド

tDM：ターシャリドデシルメルカプタン

AlMA：メタクリル酸アリル

RUVA：2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2-H-ベンゾトリアゾール（大塚化学（株）製、RUVA-93）。

【0058】

（製造例1）メタクリル系樹脂組成物の製造

攪拌機付き8L重合装置に、以下の物質を仕込んだ。

脱イオン水	200部
ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム	0.25部
ソディウムホルムアルデヒドスルフォキシレート	0.15部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.001部
硫酸第一鉄	0.00025部

重合機内を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とした後、内温を 60°C にし、表1中（1）に示した単量体混合物（B）＜すなわち、BA90％およびMMA10％からなる単量体混合物100部に対しAlMA1部およびCHP0.2部からなる単量体混合物30部、およびRUVA0.6部＞を10部／時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、さらに0.5時間重合を継続し、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）を得た。重合転化率は99.5％であった。

【0059】

その後、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム0.05部を仕込んだ後、内温を 60°C にし、表1中（1）に示した単量体混合物（A）＜すなわち、BA10％およびMMA90％からなる単量体混合物100部に対しtDM0.5部およびCHP0.5部からなる単量体混合物70部、およびRUVA1.4部＞を10部／時間の割合で連続的に添加し、さらに1時間重合を継続し、メタクリル系樹脂組成物（C）を得た。重合転化率は98.5％であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで塩析、凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末（1）を得た。さらに、40ミリφペント付き単軸押出機を用いてシリンダ温度を 240°C に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。

【0060】

		メタクリル系樹脂組成物 (C)											
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
初期ジオクチルスルフォ コハク酸ナトリウム量	(部)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.2	0.4	0.1
	重量部	30	15	20	30	30	30	30	30	50	30	30	30
	BA (%)	90	100	90	90	90	90	90	10	90	90	90	90
	MMA (%)	10	0	10	10	10	10	10	90	10	10	10	10
	AIMA (部)	1	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	CHP (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	RUVA(部)	0.6	1	0.4	0.03	0	10.5	0.6	0.6	1	0.6	0.6	0.6
	重量部	70	85	80	70	70	70	70	70	50	70	70	70
	BA (%)	10	10	10	10	10	10	80	10	10	10	10	10
	MMA (%)	90	90	90	90	90	90	20	90	90	90	90	90
メタクリル酸 エステル系 重合体 (A)	tDM (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
	CHP (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	RUVA(部)	1.4	4	1.6	0.07	0	24.5	1.4	1.4	1	1.4	1.4	1.4

（製造例 2～9）

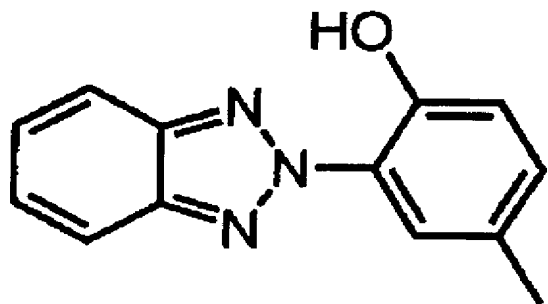
単量体組成を表 1 のように変更した以外は、製造例 1 と同様に重合を行い、凝固、水洗、乾燥して樹脂粉末（2）～（9）を得、さらに溶融混練を行い、ペレット化した。但し、製造例（6）では重合中にラテックスが凝集した為、樹脂粉体（6）が得られず、ペレット化およびフィルム化ができず、フィルム物性を評価できなかった。

【0062】

また、製造例（5）は、得られた樹脂粉末（5）に紫外線吸収剤として構造式（2）で示されるチヌビン P（チバススペシャルケミカル社製）を 2 部ブレンドしてから溶融混練を行い、ペレット化した。

【0063】

【化 4】



一般式（2）

【0064】

（製造例 10～12）

最初に仕込むジオクチルスルフォコハク酸ナトリウムおよび単量体組成を表 1 のように変更した以外は、製造例 1 と同様に重合を行い、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム量の変更によりラテックスの平均粒子径を変更した樹脂を得、凝固、水洗、乾燥して、樹脂粉末（10）～（12）を得、さらに溶融混練を行い、ペレット化した。

【0065】

（製造例 13）

BA 90%およびMMA 10%からなる単量体混合物（b）100部に対しA1MA 1部およびCHP 0.2部からなる単量体混合物 20部およびRUV A 0.4部を、10部／時間の割合で連続的に添加するアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の重合に先立ち、BA 10%およびMMA 90%からなる単量体混合物（b）100部に対し、A1MA 1部およびCHP 0.2部からなる単量体混合物 10部およびRUV A 0.2部を、10部／時間の割合で連続的に添加してメタクリル酸エステル系共重合体（A'）の重合を行った以外は、製造例 1 と同様に重合を行い、凝固、水洗、乾燥して樹脂粉末（9）を得、さらに溶融混練を行い、ペレット化した。

【0066】

（実施例 1～9、比較例 1～4）

製造例で得られたペレットを、Tダイ付き40ミリφ押出機を用いて、ダイス温度240℃で成形し、厚み100μmのフィルムを得た。

【0067】

得られたフィルムを用いた種々の特性を評価し、その結果を表 2 に示した。

【0068】

【表 2】

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4
メタクリル系樹脂組成物 (C)	(1)	(2)	(3)	(4)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)		(5)	(6)	(7)	(8)
重合転化率 (%)	98.5	98.7	98.5	99	98.1	98.6	98.2	98.4	98.5		98.9	85.3	97.8	98.3
平均粒子径 (Å)	1520	1650	1230	1540	1540	2070	920	4200	1500		1510	凝集*)	1520	1470
透明性 (%)	0.5	0.6	0.6	0.6	0.8	0.6	0.4	2.2	0.6		0.5	—*)	0.6	0.6
鉛筆硬度	B	H	H	B	2B	B	B	B	B		B	—*)	6B	H
耐折り曲げ割れ性	○	○	○	○	○	○	△	○	△		○	—*)	○	×
成形性	○	○	○	○	△	○	△	○	○		○	—*)	×	×
紫外線吸収能保持率 (%)	98	97	98	99	97	95	98	97	98		56	—*)	97	98

*) 製造例(6)は、乳化重合時にラテックスが凝集した為、樹脂粉体(6)が得られず、フィルムを作製することができなかった。

【0069】

メタクリル系樹脂組成物 (C) の単量体組成比、平均粒子径、およびアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) の含有量が、本発明の範囲を外れると、透明性、硬度、耐折曲げ割れ性および成形性に優れたフィルムを得ることができなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可塑剤を含有したPVC系樹脂組成物からなる成形体に積層した場合でも、耐候性に優れ、透明性、硬度、耐折曲げ割れ性および成形性にも優れたフィルムを提供する。

【解決手段】 メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体混合物を重合することにより得られるメタクリル酸エステル系重合体（A）が、アクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体混合物および1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体を共重合することにより得られるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）の存在下で重合されることにより得られるメタクリル系樹脂組成物（C）であって、一般式（1）で示す紫外線吸収剤0.01～50重量部を共重合してなることを特徴とするメタクリル系樹脂フィルムが、上記特性を有する。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 0 9 4 1

19900827

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

0 0 0 0 0 0 9 4 1

20040901

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ